

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-071048

(43)Date of publication of application : 21.04.1984

(51)Int.Cl. G03C 1/68
G03C 1/71

(21)Application number : 57-182471 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.10.1982 (72)Inventor : IDE KOJI

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make a titlted compsn. developable in an aq. alkaline soln. and highly sensitive by using a compsn. contg. a photopolymerizable photosensitive resin having a multifunctional ethylenic unsatd. group at a side chain or terminal and a photopolymn. initiator.

CONSTITUTION: A photosensitive compsn. contains a photopolymerizable photosensitive resin having a multifunctional ethylenic unsatd. group at a side chain or terminal and a photopolymn. initiator. The multifunctional ethylenic unsatd. group contains the structural part expressed by the general formula I. In the formula, R1 denotes hydrogen, an alkyl group, hydroxyalkyl group, R2 denotes an alkylene group, R3 denotes hydrogen, a methyl group, m denotes 0, 1, n denotes 2, 3, and m+n=3, and p denotes 1W3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—71048

⑬ Int. Cl.³
G 03 C 1/68
1/71

識別記号

庁内整理番号
7267—2H
7267—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 光重合系感光性組成物

菱化成工業株式会社総合研究所
内

⑯ 特 願 昭57—182471

⑰ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)10月18日

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

⑲ 発 明 者 井手廣司

横浜市緑区鴨志田町1000番地三

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

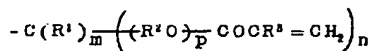
1 発明の名称

光重合系感光性組成物

2 特許請求の範囲

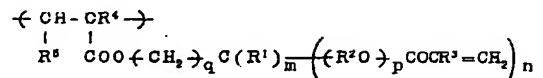
(1) 側鎖または末端に多官能性エチレン性不飽和基を有する光重合系感光性樹脂および光重合開始剤を含むことを特徴とする光重合系感光性組成物。

(2) 多官能性エチレン性不飽和基が、一般式、



(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 はアルキレン基を示し、 R^3 は水素原子またはメチル基を示し、 m は0または1、 n は2または3で $m+n=3$ を示し、 p は1~3の数を示す。)で表わされる構造部分を含む特許請求の範囲第1項記載の光重合系感光性組成物。

(3) 光重合系感光性樹脂が、一般式、



(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 はアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 は水素原子またはメチル基を示し、 R^5 は水素原子またはカルボキシ基を示し、 m は0または1、 n は2または3で $m+n=3$ を示し、 p は1~3の数を示し、 q は0~3の数を示す。)で表わされる単位を有する特許請求の範囲第1項記載の光重合系感光性組成物。

(4) 更にエチレン性不飽和化合物を含む特許請求の範囲第1項記載の光重合系感光性組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、主成分として側鎖または末端に特定のエチレン性不飽和基を有する光重合系感光性樹脂ならびに光重合開始剤から成る光重合系感光性組成物に関するものであり、特に、高感度の性能を与える新規な樹脂を含む感光性組成

物に関するものである。

光重合系感光性組成物は、印刷産業においては感光性樹脂凸版、オフセットPS版(Pre-sensitized Plate)等々に使用され始めている。特に、オフセットPS版は、従来のワイボン版に比較して取扱いが極めて簡単で、印刷製版工程の省力化に寄与するため、最近ますます脚光を浴びてきており、かなりの速度でその市場を拡大しつつある。現在市販されている大部分のPS版は、パラジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合生成物で代表されるいわゆるジアゾ型の感光材料が使用されているが、この種のジアゾ化合物を使用したPS版は、感度は比較的良好であるが、その反面耐刷力、耐薬品性、保存安定性に劣るという欠点を有している。これに対し、光架橋系感光性樹脂を含む組成物の場合は、感光性重合体が光照射により相互に網目状の分子結合を形成するため、極めて耐刷性の良好な印刷版を与える。しかし、その反面、未架橋部の感光性樹脂組成物を溶解除

光性樹脂組成物の層で被覆して、画像露光させた後に、その非露光部を適当な現像液により完全に除去して回路板の相当部分を空気に露出させて残す。除去された感光性樹脂組成物部分に相当する回路板は既知の方法でエッチングするかあるいは金属でメッキすることができる。以上のような使用分野においても、現像液として、危険性の少ない水性アルカリ溶液が使用でき、しかも、丈夫なレジスト皮膜が得られる光重合系の感光性組成物は非常に有利である。

ところで、前述の各使用分野において、作業効率の向上のため新しい画像露光方式が導入されつつある。例えば、従来は、オフセットPS版あるいはプリント基板上に画像を形成する場合、原稿フィルムをオフセットPS版あるいはプリント基板上に密着させた状態で、該フィルムを通して各基板上の感光層に光を照射しているが、特にオフセットPS版の一部ではすでにマイクロフィルムを通して拡大投影露光を行なう方式が実用化されている。この方式は、従来

去する現像液として有機溶剤を使用したものが多く、これは、作業環境上好ましくなく、またランニングコストが高価なものになるという欠点を有している。これに対して、光重合系感光性樹脂を含む組成物の場合には、主として水性の特にアルカリ水溶液で現像できるようにすることが容易である。水溶液は有機溶剤に比較して価格が安く、危険性及び特に生理学的危険性の少ない点で有利である。更には、光重合系感光性樹脂組成物の露光部は三次元網目状の分子構造を形成するので、耐刷力の点でも極めて有利な印刷版が得られる。

光架橋系及び光重合系感光性樹脂組成物の他の重要な使用分野としては、プリント基板作製時の金属腐食メッキあるいはソルダー工程のマスクあるいはレジスト材料、その他金属のケミカルミリング用レジスト材料あるいは多層金属平版、グラビア版等の刷版作製のレジスト材料等が挙げられる。例えば、プリント基板作製の場合、プリント回路板例えば銅基板表面を感

方式に比較して、銀塩フィルムが節約される点でも利点がある。また、レーザー、例えば、アルゴンイオンレーザーの可視光を直接各基板上の感光層に走査露光させて画像を形成させる方式も実用化されている。この方式は、銀塩フィルムを全く作製する必要がないため多大な省力化がはかられ、また、今後は更にコンピュータ化が進み、多くの画像原稿はコンピュータからの信号として直接取り出せるようになるので、このようなレーザー露光方式は有望である。ところが、以上のような新しい露光方式で効果的に画像を形成するには、各基板上に被覆される感光性樹脂組成物に対しては、より高い感光速度が要求される。光重合系感光性樹脂組成物は、ジアゾ型感光材料や光架橋系感光性樹脂組成物と比較して概して高感度であるとされているが、上述の要求性能を充分満足するものは未だ得られていない。

従つて、本発明の目的は、水性アルカリ溶液中で現像可能で、より高い感光速度を有する光

重合系感光性樹脂を含む組成物を提供することである。

従来、光重合系感光性樹脂としては、側鎖にカルボキシル基を有する重合体、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等の(共)重合体(「樹脂」と同義)に(メタ)アクリル酸グリシジルを付加反応させたもの；側鎖にエポキシ基を有する重合体、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル(共)重合体、あるいはエポキシノボラック樹脂等に(メタ)アクリル酸を付加反応させたもの；側鎖に水酸基を有する重合体、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル(共)重合体、ビニルアルコール等に(メタ)アクリル酸クロライドを反応させ、側鎖に(メタ)アクリロイル基を導入したもの；ポリオールとジイソシアネートとの重付加により得られるポリウレタンに水酸基を有する(メタ)アクリレートとを反応させたものなど、側鎖中に単官能性エチレン性不飽和基を有する重合体が使用されている。

本発明の光重合系感光性樹脂は、側鎖または末端に多官能性エチレン性不飽和基を有する。即ち、1個の側鎖または末端中にエチレン性不飽和基を2個以上有する。

該多官能性エチレン性不飽和基を有する樹脂は、光重合系感光性組成物が、活性光線の照射を受けたとき、他の必須成分である後述の光重合開始剤の光分解生成物の作用を直接受けると共に、更には、尚ほ光重合開始剤の光分解生成物の作用を受けたエチレン性不飽和化合物の作用をも複合的に受けて、該エチレン性不飽和化合物と共に、相互に三次元方向に付加重合を起し、効率よく硬化して実質的に不溶化をもたらす、画像部を形成する。

従来のように、単官能性樹脂を使用し、光硬化画像を形成する場合、光重合系感光性組成物中にエチレン性不飽和化合物を併用することは必須である。

これに対し、本発明の多官能性エチレン性不飽和基を有する樹脂を使用した場合、驚くべき

従来、このような光重合系感光性樹脂を含む組成物中のエチレン性不飽和化合物の量を増加させれば、一般に感度は向上する。

しかし、エチレン性不飽和化合物は、通常、常温で粘稠な液状の化合物であるため、望ましい感度を得るのに必要な量にまで増加させると、感光層表面がかなりの粘着性を示すようになり、取扱いが非常に困難となる。

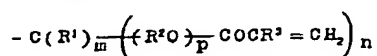
本発明者は前記従来技術の問題点あるいは矛盾点を解決すべく鋭意検討した結果、側鎖または末端に特定のエチレン性不飽和基を有する樹脂を用いることにより、現像性、画像品質を低下させることなく、感光速度にすぐれた光重合系感光性樹脂を含む組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の要旨は、側鎖または末端に多官能性エチレン性不飽和基を有する光重合系感光性樹脂および光重合開始剤を含むことを特徴とする光重合系感光性組成物に存する。

以下、本発明について詳細に説明する。

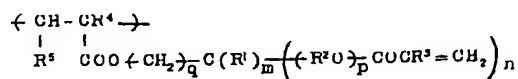
ことにエチレン性不飽和化合物を特に併用しなくとも、良好な光硬化画像が形成される。

上記多官能性エチレン性不飽和基としては、例えば、一般式、



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基等のアルキル基またはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等のヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基を示し、 R^3 は水素原子またはメチル基を示し、 m は0または1、 n は2または3で $m+n=3$ を示し、 p は1~3の数を示す。)で表わされる構造部分を含むものが挙げられる。

本発明の光重合系感光性樹脂としては、例えば、一般式



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , m , n , p は前記と同義を示し、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は水素原子またはカルボキシル基を示し、 q は0~3の数を示す。)で表わされる単位を有する樹脂が挙げられる。

かかる樹脂は、側鎖または末端にカルボン酸または無水カルボン酸を有する重合体と水酸基を有する多官能性エチレン性不飽和化合物とを公知の方法でエステル反応させることにより容易に得ることができる。

側鎖または末端にカルボン酸または無水カルボン酸を有する重合体としては、例えば、(メタ)アクリル酸の単独重合体、(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

これらの(共)重合体は、分子量が大き過ぎると現像性が劣り、逆に分子量が小さ過ぎると感度ならびに光硬化画像部の強度が低下するため、(共)重合体の平均分子量は、1,000か

50,000の範囲が好ましく、特に、2,000~10,000の範囲が好適である。

前記多官能性エチレン性不飽和化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールエタンジアクリレート、トリメチロールエタンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ジメチロールメタノールジアクリレート、ジメチロールメタノールジメタクリレート、トリメチロールメタンジアクリレート、トリメチロールメタンジメタクリレート等が挙げられる。

これらの重合体と多官能性エチレン性不飽和化合物との反応方法としては、一般に知られているカルボン酸とアルコールとのエステル化反応であり、例えば、反応溶媒としてエーテル類あるいは芳香族炭化水素類等を用い、硫酸ある

いはパラトルエンスルホン酸等の触媒下で加熱する方法が挙げられる。さらにはカルボン酸無水物に対しては、エーテル類あるいは芳香族炭化水素類等の溶媒中で単に加熱するだけでも水酸基を有する不飽和化合物とのエステル化物が容易に得られる。その他には、例えば、重合体のカルボン酸をチオニルクロライド等でカルボン酸塩化物とした後に、ピリジンあるいはトリエタノールアミン等のアルカリ触媒下で水酸基を有する不飽和化合物と反応させる方法が挙げられる。また、これらの反応を行なうに当たり、多官能性エチレン性不飽和化合物が付加重合を起こすのを抑制するために、反応系に重合禁止剤として還元性物質を存在させておくのがよい。このような化合物としてはハイドロキノンが有効である。

前記の多官能性エチレン性不飽和基を重合体の側鎖に導入する比率は、増加させるに従って感度は向上するがアルカリ水溶液に対する現像性が低下する。従って、使用する重合体の種類

もしくは使用する現像液によつても異なるが、元の重合体のカルボキシル基に対して0.03~0.9当量、特に好ましくは0.10~0.80当量の多官能性エチレン性不飽和化合物を重合体の側鎖に付加させるのが適当である。

本発明の光重合系感光性樹脂は、他の重合体と混合して使用してもよい。混合使用してもよい。混合使用する場合、本発明の光重合系感光性樹脂100重量部に対して5~500重量部程度混合する。

混合使用する重合体としては、例えば、(メタ)アクリル酸重合体および/またはそれらの他の適当な単量体、例えば、(メタ)アクリル酸エステルまたは他の(メタ)アクリル誘導体、ビニル化合物、例えば、ビニルエーテル、ビニルアセテートまたはそれらのケン化生成物、スチレン、ビニルピロリド、ブタジエンおよび関連単量体との共重合体；ポリアクリル酸無水物、マレイン酸、マレイン酸半エステル、半アミドおよび/または無水物および関連化合物の誘導

体、例えば、イタコン酸と適当な共単量体、例えば、スチレン、エチレン、ビニルエーテル、ビニルアセテートその他の共重合体；セルロース誘導体等が挙げられる。

本発明の光重合系感光性組成物中にエチレン性不飽和化合物を併用すると更に感度が向上するので好ましい。

該化合物は、光重合系感光性樹脂組成物が活性光線の照射を受けた場合、前述と同様に、後述の光重合開始剤の光分解生成物の作用を受けて、多官能性樹脂と共に、相互に三次元方向に付加重合することにより硬化し、実質的に不溶化をもたらすようなエチレン性不飽和二重結合を有する単量体である。なお、本発明における単量体の意味するところは、所謂、高分子物質に相対する概念であつて、従つて、狭義の単量体以外に二量体、三量体等のオリゴマーをも包含するものである。

エチレン性不飽和結合を有する単量体としては例えば不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸

と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸などがある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール等の二価アルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール等の三価アルコール、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等の四価以上のアルコール類、ジヒドロキシマレイン酸等の多価ヒドロキシカルボ

ン酸類がある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物としてはハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等がある。

多価カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸等がある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルの具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、グリセロールジアクリレート等のアクリル酸エステル、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,2-ブタンジオールジメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート等のメタクリル酸エステル、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,2-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレン

酸化防止剤、着色剤、可塑剤、塗布助剤などを前記3成分の総重量に対し20重量%以下の量、配合しても良い。

本発明の光重合性組成物は無溶剤にて感光材料を形成するかまたは適当な溶剤に溶解して溶液となしこれを支持体上に塗布、乾燥して感光材料を調製する。溶剤としては例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ペンタキソン、メタノール、エタノール、プロパノール等がある。

本発明の光重合性組成物を用いて感光材料を調製する際に適用される支持体としては例えばアルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを主成

分とした合金のシート、上質紙、アート紙、剝離紙の様な紙類、ガラス、セラミックスの如き無機シート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートの様なポリマーシートなどがある。これらの支持体は感光層の両側に適用する場合もあり、また接着力強度を調節する為に表面処理を施してもよい。

また本発明の光重合性組成物はさらに酸素による感度低下や保存安定性の劣化等の悪影響を防止する為の公知技術、例えば、感光層上に剝離可能な透明カバーシートを設けたり酸素透過性の小さいロウ状物質、水溶性、又はアルカリ水溶性ポリマー等による被覆層を設けることもできる。

本発明の組成物に適用し得る露光光源としてはカーボンアーク、高圧水銀燈、キセノンラン

プ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、クリプトンレーザー等、80nm以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源を好適に使用し得る。

本発明の光重合性組成物は広範囲な応用分野に有用であつて例えば平版、凹版、凸版等の印刷版の作成、プリント配線やICの作成の為のフォトレジストや、ドライフィルム、レリーフ像、非銀塩リスフィルム、画像複製などの画像形成等に利用できる。

以下、本発明を実施例ならびに比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

参考例1

メチルメタクリレート9.0g、メタクリル酸0.86g(仕込みモル比=9/1)、過酸化ベンゾイル50mgをジオキサン50gに溶解し、窒素置換を行ないながら80℃で4時間加熱・搅拌後、多量の水中に滴下した。得られた重合体

を少量のアセトンに溶解し、多量のメタノール/水混合液中に滴下し再析出させた後、真空乾燥してメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(分子量≒50,000)を合成した。

参考例2

スチレン/無水マレイン酸共重合体(三京化成ステライトCM-2L、分子量≒5,000)8.08g(0.04モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート2.32g(0.02モル)、ヒドロキノン20mgをジオキサン50gに溶解し、100℃で4時間加熱・搅拌後、多量の水中に滴下して析出させた後、真空乾燥して、カルボン酸半エステル重合体(単官能性樹脂)を合成した。

参考例3

参考例2において、2-ヒドロキシエチルアクリレートの代りにペンタエリスリトールトリアクリレートを使用したほかは同様にしてカルボン酸半エステル重合体(多官能性樹脂)を合成した。

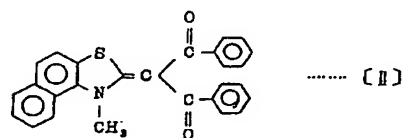
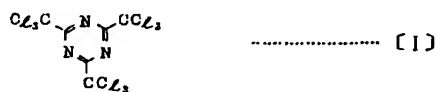
参考例 4

参考例 2 において、2-ヒドロキシエチルアクリレートに代りにトリメチロールエタンジアクリレートを使用したほかは同様にしてカルボン酸半エステル重合体(多官能性樹脂)を合成した。

実施例 1

スチレン/無水マレイン酸共重合体(三京化成スチライト CM-2L) 0.45g、参考例 1 で合成したメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 0.1g、参考例 3 で合成した多官能性樹脂 0.45g、トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業社製) 0.5g、下記構造式 [I]、[II] で示される光重合開始剤を各々 0.04g、"ピクトリアピュアブルー BOH" (保土ケ谷化学工業社製) 0.012g をエチルセロソルフ 1g に溶解して得た感光液を砂目立てならびに陽極酸化処理したアルミニウム板上にホワラーを用いて乾燥膜厚 20 μm となるよう塗布した。この段階で感光層

表面には粘着性は認められなかつた。更にその上にポリビニルアルコール水溶液を塗布し、乾燥膜厚 20 μm の保護層を設け試料を作製した。試料の上にステップタブレット(イーストマンコダック社製)を真空密着させ、3kW 高圧水銀燈(ウシオ電機社製ユニバルス UMH-3000)により 1m の光源距離で 15 秒間露光し、次いでケイ酸ナトリウムの 1% 水溶液から成る現像液で現像処理を行なつた。その結果、感度(光硬化画像段数)は、12 段であり、更には、現像性(現像速度、溶解除去性等)、解像性、インキ着肉性共に良好で、オフセット P 8 版としての基本性能は満足していた。



比較例 1

実施例 1 に記載の感光液組成中、多官能性重合体の代替として、参考例 2 で得られた単官能性樹脂を同量用いた他は、実施例 1 と全く同様にして試料を作製した。該試料を実施例 1 と同様にして評価した結果、感度は 5 段であり、実施例 1 の場合と比較して感度は 4 分の 1 と低いものであつた。

実施例 2

実施例 1 に記載の感光液組成中、トリメチロールプロパントリアクリレートを 0.5g から 1.0g に増量した他は、実施例 1 と全く同様にして試料を作製した。該試料を実施例 1 と同様にして評価した結果、感度は 14 段であつた。

実施例 3

実施例 1 に記載の感光液組成からトリメチロールプロパントリアクリレートを除外した他は、実施例 1 と全く同様にして試料を作製した。該試料を実施例 1 と同様にして評価した結果、5 段の感度を示した。

比較例 2

比較例 1 に記載の感光液組成からトリメチロールプロパントリアクリレートを除外した他は、実施例 1 と全く同様にして試料を作製した。該試料を実施例 1 と同様にして評価した結果、光硬化画像は認められず、更に露光時間を 10 倍の 150 秒間にまで延長しても同様に光硬化画像は認められなかつた。

実施例 4

実施例 1 に記載の感光液組成中、参考例 3 で合成した多官能性樹脂の代りに参考例 4 で合成した多官能性樹脂を使用した他は、実施例 1 と全く同様にして試料を作製した。該試料を実施例 1 と同様にして評価した結果、感度は 10 段であり、比較例 1 に記載の単官能性樹脂の場合より、2 倍の高感度が得られた。

実施例 5

スチレン/無水マレイン酸共重合体(三京化成スチライト CM-2L) 0.4g、参考例 1 で合成したメチルメタクリレート/メタクリル酸

共重合体0.1g、参考例3で合成した多官能性樹脂0.5g、ジオクチルフタレート0.1g、トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業製)1.0g、2,2'-ビス(オルトプロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール0.1g、2-(パラジエチルアミノステリル)-ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾール0.05g、2-メルカプトベンゾチアゾール0.06g、"ビクトリアビュアブルーBOH"(保土ケ谷化学工業社製)0.012gをエチルセロソルブ18gに溶解して得た感光液を砂目立てならびに陽極酸化処理したアルミニウム板上にホワラーを用いて乾燥膜厚20 $\mu\text{m}/\text{dm}^2$ となるよう塗布した。更にその上にポリビニルアルコール水溶液を塗布し、乾燥膜厚20 $\mu\text{m}/\text{dm}^2$ の保護層を設け試料を作製した。該試料をアルゴンイオンレーザー照射装置(日本電気社製ガスレーザーGLG-3300)より波長488nmの可視光ビームで、版面における照射ビーム径15 μm 、光量10mWの条件で走査速度を55mm

/秒まで種々変化させて露光し、次いで、ケイ酸ナトリウムの1%水溶液から成る現像液で現像処理を行なった。その結果、照射ビーム径を忠実に再現する光硬化画像を得るに必要な照射エネルギーは1~3mJ/cm²であつた。

出 願 人 三菱化成工業株式会社
代 理 人 弁理士 長谷川 一
ほか1名

手 続 補 正 書 (自発)

昭和57年11月19日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示 昭和57年 特 許 願第 52471 号

2 発 明 の 名 称

光重合系感光性組成物

3 補正をする者

出 願 人

(596) 三菱化成工業株式会社

4 代 理 人 T100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成工業株式会社内

(5806) 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)

5 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書第11頁第16行に「等が挙げられる。」とあるのを「等、或いは、それらの部分エステル化物が挙げられる。」と訂正する。
- (2) 同第12頁第11~13行に「ジメチロー

ルメタノールジアクリレート、ジメチロールメタノールジメタクリレート」とあるのを「ジメチロールメタノールジアクリレート(グリセリン-1,3-ジアクリレート)、ジメチロールメタノールジメタクリレート(グリセリン-1,3-ジメタクリレート)」と訂正する。

(3) 同第26頁第6行、同第27頁第8行及び同第30頁第18行に「スチレン/無水マレイン酸共重合体」とあるのを「スチレン/無水マレイン酸共重合体の部分エステル化物」と訂正する。

(4) 同第26頁第8行に「(0.04モル)」とあるのを「(0.01モル)」と訂正する。

(5) 同第32頁第5行以降に下記実施例6を追加する。
「実施例6

グリセリン46gを酢酸エチル50gに溶解し、攪拌しながらトリエチルアミン数滴を添加し、次いで、アクリル酸クロライ

ドノの1,4-ジオキサン溶液を滴加して、そのまま室温にて2時間攪拌を続け、更に30℃に昇温して1時間攪拌した。この反応溶液を取り出し、水を加えて振盪し、水に可溶性の成分を除去した後、酢酸エチル、1,4-ジオキサンを留去してグリセリン-1,3-ジアクリレートを得た。このグリセリン-1,3-ジアクリレート10g(0.05モル)、スチレン/無水マレイン酸共重合体の部分エステル化物(三京化成「ステライトCM-2L」、分子量 ≈ 5000)20.2g(0.03モル)およびハイドロキノン20mgを1,4-ジオキサン85gに溶解し、90℃で4時間攪拌した後この反応溶液を3Lの水中に滴下して得られる析出物を真空乾燥して、カルボン酸半エステル重合体(多官能性樹脂)を合成した。

該グリセリン-1,3-ジアクリレートを側鎖に付加して得られた多官能性樹脂0.45g、スチレン/無水マレイン酸共重合体の

部分エステル化物(CM-2L)0.45g、参考例1で合成したメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体0.1gの他に実施例1の場合と全く同様に、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤、染料^をエチルセロソルブに溶解した感光液を用いて試料を作製した。該試料を実施例1と同様にして評価した結果、感度は10段であつた。」

以上

手続補正書(自発)

昭和58年9月27日

特許庁長官 若杉和夫 殿



1 事件の表示 昭和57年 特許願第182471号

2 発明の名称

光重合系感光性組成物

3 補正をする者

出願人

(596) 三菱化成工業株式会社

4 代理人 T100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成工業株式会社内

TEL (383) 6976

(6806) 弁護士 長谷川



(ほか1名)

5 補正の対象 明細書の特許請求の範囲および発明の説明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
- (2) 明細書第10頁第9～10行に「ブ

ン基」とあるを「トリメチレン基」と訂正する。

(3) 同第10頁第13行に「表わされる」とあるを「表わされる」と訂正する。

(4) 同第26頁第4行に「50,000」とあるを「5,000」と訂正する。

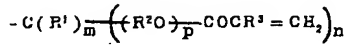
以上

別 紙

特許請求の範囲

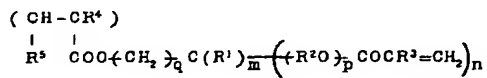
(1) 側鎖または末端に多官能性エチレン性不飽和基を有する光重合系感光性樹脂および光重合開始剤を含むことを特徴とする光重合系感光性組成物。

(2) 多官能性エチレン性不飽和基が、一般式、



(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 はアルキレン基を示し、 R^3 は水素原子またはメチル基を示し、 m は0または1、 n は2または3で $m+n=3$ を示し、 p は1~3の数を示す。)で表わされる構造部分を含む特許請求の範囲第1項記載の光重合系感光性組成物。

(3) 光重合系感光性樹脂が、一般式、



(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 はアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 は水素原子またはメチル基を示し、 R^5 は水素原子またはカルボキシル基を示し、 m は0または1、 n は2または3で $m+n=3$ を示し、 p は1~3の数を示し、 q は0~3の数を示す。)で表わされる単位を有する特許請求の範囲第1項記載の光重合系感光性組成物。

(4) 更にエチレン性不飽和化合物を含む特許請求の範囲第1項記載の光重合系感光性組成物。